

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-275648
(P2002-275648A)

(43) 公開日 平成14年9月25日 (2002.9.25)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームト ⁸ (参考) |
|---------------------------|--------|----------------|------------------------|
| C 2 3 C 22/34 | | C 2 3 C 22/34 | 3 E 0 8 4 |
| B 6 5 D 39/02 | | B 6 5 D 39/02 | D 4 J 0 3 8 |
| C 0 9 D 133/00 | | C 0 9 D 133/00 | 4 K 0 2 6 |
| | 161/10 | 161/10 | |
| | 161/28 | 161/28 | |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-74569(P2001-74569)

(22) 出願日 平成13年3月15日 (2001.3.15)

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社
大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72) 発明者 西村 智志

東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本
ペイント株式会社内

(74) 代理人 100086586

弁理士 安富 康男 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属表面処理剤

(57) 【要約】

【課題】 塗料との密着性及び防食性に優れるとともに、塗装作業性、安定性にも優れたノンクロム系金属表面処理剤を提供する。

【解決手段】 水溶性ジルコニウム化合物、水溶性又は水分散性アクリル樹脂及び水溶性又は水分散性熱硬化型架橋剤を含有する金属表面処理剤であって、上記水溶性ジルコニウム化合物は、ジルコニウムとして質量基準で500~15000ppmであり、上記アクリル樹脂は、固形分酸価150~740mgKOH/g及び固形分水酸基価24~240であって、固形分として質量基準で500~30000ppmであり、上記熱硬化型架橋剤は、固形分として質量基準で125~7500ppmであることを特徴とする金属表面処理剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性ジルコニウム化合物、水溶性又は水分散性アクリル樹脂及び水溶性又は水分散性熱硬化型架橋剤を含有する金属表面処理剤であって、前記水溶性ジルコニウム化合物は、ジルコニウムとして質量基準で500～15000ppmであり、前記アクリル樹脂は、固形分酸価150～740mg KOH/g及び固形分水酸基価24～240であって、固形分として質量基準で500～30000ppmであり、前記熱硬化型架橋剤は、固形分として質量基準で125～7500ppmであることを特徴とする金属表面処理剤。

【請求項2】 水溶性又は水分散性熱硬化型架橋剤は、メラミン、ホルムアルデヒド及び炭素数1～4のアルキルモノアルコールの縮合物、並びに／又は、石炭酸及びホルムアルデヒドの縮合物である請求項1記載の金属表面処理剤。

【請求項3】 アルミニウム又はアルミニウム合金を処理するものである請求項1又は2記載の金属表面処理剤。

【請求項4】 少なくとも一方の面が請求項3記載の金属表面処理剤で処理されたアルミニウム又はアルミニウム合金。

【請求項5】 飲料缶の蓋材又は食品缶の蓋材に用いられるものである請求項4記載のアルミニウム又はアルミニウム合金。

【請求項6】 金属表面処理剤で処理される前に、酸による洗浄が施されるものである請求項5記載のアルミニウム又はアルミニウム合金。

【請求項7】 金属表面処理剤で処理される前に、アルカリによる洗浄、次いで酸による洗浄が施されるものである請求項5記載のアルミニウム又はアルミニウム合金。

【請求項8】 少なくとも一方の面に、乾燥後の片面当たりの質量で、水溶性ジルコニウム化合物をジルコニウムとして0.8～35mg/m²、水溶性又は水分散性アクリル樹脂を固形分として1～60mg/m²、及び、水溶性又は水分散性熱硬化型架橋剤を固形分として0.25～15mg/m²含有する皮膜が形成されてなることを特徴とするアルミニウム又はアルミニウム合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、金属表面処理剤に関し、詳しくは、塗料密着性及び防食性を向上したアルミニウム又はアルミニウム合金用金属表面処理剤に関する。

【0002】

【従来の技術】飲料缶、食品缶等の金属缶のアルミニウム合金製蓋材は、通常、金属板に脱脂処理、次いで、下地処理が施された上に、上塗り塗料が塗布され、加熱硬化されてなる。ここで、下地処理は、主として上塗り塗料との密着性、防食性を付与するために行われる金属板

の表面処理である。

【0003】金属缶のアルミニウム合金製蓋材の表面処理には、従来、リン酸クロメート系表面処理剤が使用されてきたが、近年、環境保全上の要請及び市場のニーズから、クロム化合物を用いないノンクロム系表面処理剤であって、上塗り塗料との高い密着性と防食性を付与し得る金属表面処理剤が求められている。

【0004】ノンクロム系化成処理剤としては、特公昭56-33468号公報に、ジルコニウム及び／又はチタン、フォスフェート並びにフッ化物を含有するアルミニウム用表面処理剤が開示されている。しかしながら、この技術では、塗料との高い密着性及び塗装材としての防食性が金属缶のアルミニウム合金製蓋材塗装下地としては不充分であった。

【0005】特公昭63-30218号公報には、水溶性チタン及び／又はジルコニウム化合物と、タンニン物質及び／又は水溶性若しくは水分散性有機高分子物質のノンクロム系表面処理剤が開示されている。この技術は、上記無機化合物及びタンニン物質と、有機高分子物質として選択されているアクリル酸及びそのエステル類の重合体又は共重合体、メタクリル酸及びそのエステル類の重合体又は共重合体との組み合わせであり、金属缶のアルミニウム合金製蓋材塗装下地として要求される塗装材としての防食性が不充分であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題に鑑み、塗料との密着性及び防食性に優れるとともに、塗装作業性、安定性にも優れたノンクロム系金属表面処理剤の提供を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、水溶性ジルコニウム化合物、水溶性又は水分散性アクリル樹脂及び水溶性又は水分散性熱硬化型架橋剤を含有する金属表面処理剤であって、上記水溶性ジルコニウム化合物は、ジルコニウムとして質量基準で500～15000ppmであり、上記アクリル樹脂は、固形分酸価150～740mg KOH/g及び固形分水酸基価24～240であって、固形分として質量基準で500～30000ppmであり、上記熱硬化型架橋剤は、固形分として質量基準で125～7500ppmであることを特徴とする金属表面処理剤である。上記水溶性又は水分散性熱硬化型架橋剤は、メラミン、ホルムアルデヒド及び炭素数1～4のアルキルモノアルコールの縮合物、並びに／又は、石炭酸及びホルムアルデヒドの縮合物であることが好ましい。上記金属表面処理剤は、乾燥後の片面当たりの重量で、前記ジルコニウム化合物中のジルコニウムとして0.8～35mg/m²、水溶性又は水分散性アクリル樹脂が固形分として1～60mg/m²、水溶性又は水分散性熱硬化型架橋剤が固形分として0.25～15mg/m²となるようアルミニウム又はアルミニウム合金

を処理するものであることが好ましい。上記金属表面処理剤は、アルミニウム又はアルミニウム合金を処理するものであることが好ましい。

【0008】本発明は、また、少なくとも一方の面が上記金属表面処理剤で処理されたアルミニウム又はアルミニウム合金である。上記アルミニウム又はアルミニウム合金は、飲料缶の蓋材又は食品缶の蓋材に用いられるものであることが好ましく、更に、金属表面処理剤で処理される前に、酸による洗浄が施されたもの、又は、金属表面処理剤で処理される前に、アルカリによる洗浄、次いで酸による洗浄が施されたものがより好ましい。本発明は、更に、少なくとも一方の面に、乾燥後の片面当たりの質量で、水溶性ジルコニウム化合物をジルコニウムとして $0.8\sim 35\text{mg}/\text{m}^2$ 、水溶性又は水分散性アクリル樹脂を固形分として $1\sim 60\text{mg}/\text{m}^2$ 、及び、水溶性又は水分散性熱硬化型架橋剤を固形分として $0.25\sim 15\text{mg}/\text{m}^2$ 含有する皮膜が形成されてなることを特徴とするアルミニウム又はアルミニウム合金である。以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】本発明の金属表面処理剤は、水溶性ジルコニウム化合物、水溶性又は水分散性アクリル樹脂及び水溶性又は水分散性熱硬化型架橋剤を含有するものである。上記水溶性ジルコニウム化合物は、ジルコニウムを含有する化合物であれば特に限定されず、例えば、 H_2ZrF_6 、 $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{ZrO}(\text{CO}_3)_2$ 等が挙げられ、 H_2ZrF_6 、 $(\text{NH}_4)_2\text{ZrO}(\text{CO}_3)_2$ が好ましい。

【0010】上記水溶性ジルコニウム化合物は、本発明の金属表面処理剤中ジルコニウムとして質量基準で $500\sim 15000\text{ppm}$ である。 500ppm 未満であると、塗料との密着性や防食性が低下し、 15000ppm を超えると、塗料密着性が低下し、コストアップを招く。

【0011】本発明の金属表面処理剤に含まれる水溶性又は水分散性アクリル樹脂は、固形分水酸基価が $24\sim 240$ である。 24 未満であると、塗料との密着性や防食性が低下し、 240 を超えると、得られるアクリル樹脂の経時安定性が低下する。好ましくは、 $30\sim 200$ であり、より好ましくは、 $40\sim 140$ である。上記アクリル樹脂は、固形分酸価が $150\sim 740\text{mgKOH}/\text{g}$ である。 $150\text{mgKOH}/\text{g}$ 未満であると、水溶性が低下して、皮膜外観の低下を招くほか、塗料との密着性も低下し、 $740\text{mgKOH}/\text{g}$ を超えると、上述の必要な水酸基価が得られない。好ましくは、 $200\sim 700\text{mgKOH}/\text{g}$ であり、より好ましくは、 $300\sim 650\text{mgKOH}/\text{g}$ である。

【0012】上記アクリル樹脂は、数平均分子量が $2500\sim 50000$ であることが好ましい。 2500 未満であると、硬化性が充分でなく、 50000 を超えると、得られる金属表面処理剤の粘度が上昇し、塗装作業

性や貯蔵安定性が悪くなる。より好ましくは、 $6000\sim 20000$ である。なお、本明細書では、分子量はスチレンポリマーを標準とするGPC法により決定される。

【0013】上記アクリル樹脂は、エチレン性不飽和モノマーをラジカル重合させることにより得ることができる。上記エチレン性不飽和モノマーとしては、特に限定されるものではないが、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、アリルアルコール及びメタクリルアルコール、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートと ϵ -カプロラクトンとの付加物等の水酸基含有エチレン性不飽和モノマー；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、アクリル酸二量体、アクリル酸の ϵ -カプロラクトン付加物等の(メタ)アクリル酸及びその誘導体；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和二塩基酸並びにそのハーフエステル、ハーフアミド及びハーフチオエステル等のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和モノマー；(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジブチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジオクチル(メタ)アクリルアミド、N-モノブチル(メタ)アクリルアミド、N-モノオクチル(メタ)アクリルアミド等のアミド基含有エチレン性不飽和モノマー；等が挙げられる。

【0014】上記アクリル樹脂のモノマーとしては、更に、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリルメタアクリレート、フェニルアクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシルメタアクリレート、t-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート及びジヒドロジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレートエステルモノマー；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルケトン、t-ブチルスチレン、バラクロロスチレン及びビニルナフタレン等の重合性芳香族化合物；アクリロニトリル及びメタクリロニトリル等の重合性ニトリル；エチレン、プロピレン等の α -オレフィン；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；ブタジエン、イソプレン等のジエン等のその他のモノマーを用いることができる。上記エチレン性不飽和モノマーやその他のモノマーは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

【0015】上記アクリル樹脂を得るための重合方法は、溶液ラジカル重合のような公知の文献等に記載されている通常の方法を用い得る。例えば、重合温度 $60\sim 160^\circ\text{C}$ で2~10時間かけて適当なラジカル重合開始

剤とモノマー混合溶液とを適当な溶媒中へ滴下しながら攪拌する方法が挙げられる。

【0016】上記アクリル樹脂は、本発明の金属表面処理剤中、固形分として質量基準で500～30000ppmである。500ppm未満であると、塗料との密着性や防食性が低下し、30000ppmを超えると、得られる金属表面処理剤の粘度が上昇して取り扱いが困難となり、また、配合量に見合った金属表面処理剤の性能向上が得られず、コストが上昇する。

【0017】本発明の金属表面処理剤は、上記アクリル樹脂以外のその他の基体樹脂を含むものであってもよい。上記その他の基体樹脂としては特に限定されるものではなく、例えば、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられ、1種又は2種以上を併用して用いることができる。

【0018】本発明の金属表面処理剤に含まれる水溶性又は水分散性熱硬化型架橋剤としては特に限定されず、例えば、水溶性メラミン樹脂、水溶性フェノール樹脂等が挙げられる。上記水溶性メラミン樹脂としては、例えば、三和ケミカル社製「ニカラックMX-035」（不揮発分70%）及び「ニカラックMX-042」（不揮発分70%）等を用いることができる。上記水溶性メラミン樹脂としては、メラミン、ホルムアルデヒド及び炭素数1～4のアルキルモノアルコールの縮合物が好ましい。

【0019】上記水溶性フェノール樹脂としては、例えば、昭和高分子社製の「ショーノールBRL-157」（不揮発分43%）及び「ショーノールBRL-141B」（不揮発分45%）、並びに、群栄化学社製「レジトップ4012」（不揮発分38%）等を用いることができる。上記水溶性フェノール樹脂としては、石炭酸及びホルムアルデヒドの縮合物が好ましい。

【0020】上記水溶性又は水分散性熱硬化型架橋剤は、本発明の金属表面処理剤中、固形分として質量基準で125～7500ppmである。125ppm未満であると、塗料との密着性や防食性が低下し、7500ppmを超えると、塗料との密着性が配合量に見合せて向上せず、コスト高となる。

【0021】上述のジルコニウム化合物、アクリル樹脂及び熱硬化型架橋剤は、それぞれ1種又は2種以上を用いることができる。本発明の金属表面処理剤は、更に、必要に応じ、一般的な金属表面処理剤に用いられる安定剤、酸化防止剤、表面調整剤、消泡剤等の添加剤を含有するものであってもよい。

【0022】本発明の金属表面処理剤は、上述のジルコニウム化合物、アクリル樹脂及び熱硬化型架橋剤として水溶性又は水分散性のものを用いるので、溶剤を含有する必要がなく、水溶液又は水分散体として調製することができる。無溶剤型の金属表面処理剤とすることにより、大気中に放出される溶剤の量をなくして環境保全や

塗装作業安全性等に寄与し得る。

【0023】本発明の金属表面処理剤は、例えば、上述のアクリル樹脂、熱硬化型架橋剤、ジルコニウム化合物及び必要に応じて用いられる添加剤を混合、攪拌する等の従来公知の方法により製造することができる。

【0024】このようにして得られる金属表面処理剤は、金属を表面に有する被処理材の表面処理に用いられる。上記被処理材としては、例えば、金属製基材が挙げられ、アルミニウム又はアルミニウム合金が好ましく、例えば、飲料缶、食品缶工業の蓋材に頻用されているアルミニウム合金5182材、アルミニウム合金5021材、アルミニウム合金5022材等が好適に用いられる。上記被処理材の用途としては特に限定されず、例えば、飲食物用容器が挙げられ、飲料缶、特に飲料缶の蓋材が好ましい。本発明の金属表面処理剤は、飲料缶、食品缶のアルミニウム合金蓋材に好適に用いられる。

【0025】上記金属製基材の表面処理方法としては特に限定されず、例えば、通常の方法を用いることができ、例えば、金属製基材に脱脂処理を施し、必要に応じて水洗・酸洗や表面調整をし、次いで、本発明の金属表面処理剤で処理し、加熱乾燥する方法を用いることができる。このようにして得られる表面処理基材には、必要に応じ、更に上塗り塗膜が形成される。上記表面処理方法は、金属コイル及び切り板シートに対して好適に用いられる。

【0026】上記脱脂処理としては特に限定されず、例えば、従来アルミニウムやアルミニウム合金等の金属の脱脂処理に用いられてきたアルカリ洗浄を行うことができる。本発明の金属表面処理剤を適用する場合には、塗料との密着性や防食性が向上する点から、(a)上記アルカリ洗浄の後、更に、酸洗浄を行う方法、又は、(b)上記アルカリ洗浄を行うことなく、酸洗浄を行う方法が好ましい。上記脱脂処理において、通常、アルカリ洗浄はアルカリ性クリーナーを用いて行われ、酸洗浄は酸性クリーナーを用いて行われる。

【0027】上記アルカリ性クリーナーとしては特に限定されず、例えば、通常アルカリ洗浄に用いられるものを用いることができ、例えば、日本ペイント社製「サーフクリーナー322N8」等が挙げられる。上記酸性クリーナーとしては特に限定されず、例えば、硫酸、硝酸、塩酸等の無機酸；日本ペイント社製「サーフクリーナーST160」等が挙げられる。上記脱脂処理は、通常、スプレー法で行われる。上記脱脂処理を行った後は、基材表面に残存する脱脂剤を除去するために、水洗処理を行なったのちロールによる水切り、エアブロー若しくは熱空気乾燥等の方法にて、基材表面の水分を除去する。

【0028】本発明の下地処理剤による処理により得られる皮膜の量は、例えば、乾燥後の片面当りの重量で、水溶性ジルコニウム化合物がジルコニウムとして0.8

～35 mg/m²、水溶性又は水分散性アクリル樹脂が固形分として1～60 mg/m²、水溶性又は水分散性熱硬化型架橋剤が固形分として0.25～15 mg/m²が好ましい。

【0029】本発明の下地処理剤による処理は、形成される皮膜の重量が上記範囲となるように行えばよく、上記下地処理剤による処理方法としては特に限定されず、例えば、ロールコート法、浸漬法、スプレー法等を用いることができる。好ましくは、ロールコート法である。本発明の下地処理剤による処理は、被処理材の用途によるが、上述の薄板材の少なくとも一方の面に施し、上記薄板材の両面に施してもよい。上記下地処理剤により得られる皮膜を乾燥する方法としては加熱乾燥により行い、例えば、オープン乾燥及び/又は熱空気の強制的循環による加熱乾燥が挙げられ、これらの加熱乾燥は、通常、60～180℃で6秒～60秒間行われる。

【0030】このようにして表面処理が施された基材に必要に応じて形成される上塗り塗膜としては特に限定されず、例えば、顔料を含まないクリアー塗膜等が挙げられる。上記クリアー塗膜は、表面処理により得られる皮膜を含む基材の保護や美観のために施されるものであり、通常、クリアー塗料を塗装し、得られる塗膜を加熱硬化させることにより形成される。上記クリアー塗料、その塗装方法及び加熱硬化方法としては特に限定されず、例えば、従来公知のものを用いることができる。

【0031】本発明の金属表面処理剤は、上述のジルコニウム化合物、アクリル樹脂及び熱硬化型架橋剤を特定量含有するので、塗装作業性や安定性に優れるとともに、得られる皮膜は上塗り塗料との十分な密着性のみならず、防食性をも有する。従って、本発明の金属表面処理剤は、金属製基材、特に、アルミニウム又はアルミニウム合金の表面処理に好適に用いられ、上記金属製基材としては、飲食物用容器、好ましくは飲料缶、食品缶の蓋材に用いられる金属製基材が好適に用いられる。

【0032】

【実施例】以下に製造例、実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、部は重量部を表し、%を重量%を表す。

合成例1 アクリル樹脂Aの合成

イオン交換水775部を、加熱・攪拌装置付き4ツ口ベッセルに仕込み、攪拌・窒素還流しながら、内容液を80℃に加熱した。次いで、加熱、攪拌、窒素還流を行いながら、アクリル酸120部、アクリル酸エチル20部及びメタクリル酸2-ヒドロキシエチル60部の混合モノマー液、並びに、過硫酸アンモニウム1.6部及びイオン交換水23.4部の混合液を、それぞれ滴下漏斗を用いて、3時間かけて滴下した。滴下終了後、加熱、攪拌、窒素還流を2時間継続した。加熱・窒素還流を止め、溶液を攪拌しながら30℃まで冷却し、200メッ

シュ樽にて過して、無色透明の水溶性アクリル樹脂A水溶液を得た。得られたアクリル樹脂A水溶液は、不揮発分20%、樹脂固形分酸価467、樹脂固形分水酸基価129、数平均分子量9200であった。

【0033】合成例2 アクリル樹脂Bの合成
アクリル樹脂のモノマー組成を、アクリル酸160部、アクリル酸エチル20部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル20部としたことのほかは、合成例1と同様の手順にて、無色透明のアクリル樹脂B水溶液を得た。得られたアクリル樹脂B水溶液は、不揮発分20%、樹脂固形分酸価623、樹脂固形分水酸基価43、数平均分子量8400であった。

【0034】合成例3 アクリル樹脂Cの合成
アクリル樹脂のモノマー組成を、アクリル酸150部、アクリル酸エチル40部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル10部としたことのほかは合成例1と同様の手順にて、無色透明のアクリル樹脂C水溶液を得た。得られたアクリル樹脂C水溶液は、不揮発分20%、樹脂固形分酸価584、樹脂固形分水酸基価22、数平均分子量8700であった。

【0035】合成例4 アクリル樹脂Dの合成
アクリル樹脂のモノマー組成を、アクリル酸30部、アクリル酸エチル70部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル100部としたことのほかは、合成例1と同様の手順にて、アクリル樹脂合成を行った。合成樹脂をベッセル中で冷却中、約60℃近傍で液が白濁したため、攪拌しながら中和剤として25%アンモニア28.3部を添加した。30℃まで冷却し、淡赤褐色のアクリル樹脂D水溶液を得た。得られたアクリル樹脂D水溶液は、不揮発分19.4%、樹脂固形分酸価117、樹脂固形分水酸基価216、数平均分子量11600であった。

【0036】実施例1～26、比較例1～10
(金属表面処理剤の調製)イオン交換水を攪拌装置付きベッセルに仕込み、常温にて攪拌しながら、合成例で得たアクリル樹脂水溶液を徐々に添加し、攪拌しながら、熱硬化型架橋剤を徐々に添加した。攪拌しながら、ジルコニウム化合物を徐々に添加し、20分間攪拌を継続し、無溶剤型金属表面処理剤を得た。用いたアクリル樹脂水溶液及び熱硬化型架橋剤の種類と固形分として質量基準による配合量(ppm)並びにジルコニウム化合物の種類とZrとしての質量基準による配合量(ppm)は、表1に示す。熱硬化型架橋剤は、水溶性フェノール樹脂として昭和高分子社製「ショーノールBRL-157」(不揮発分43%)、水溶性メラミン樹脂として三和ケミカル社製「ニカラックMX-035」(不揮発分70%)を用いた。ジルコニウム化合物は、日本軽金属社製フッ化ジルコニウム水素酸(Zrとして17.58%含有)又は第一希元素化学工業社製(NH₄)₂ZrO(CO₃)₂(商品名、ジルコゾールAC-7、Zrとして13%含有)を用いた。

【0037】(表面処理板の作成) アルミニウム合金5182板材を、日本ペイント社製「サーフクリーナー322N8」の2%希釈液を用いて脱脂し(65℃×3秒間処理)、続いて硫酸1%希釈液を用いて洗浄し(50℃×3秒間処理)、乾燥させ、アルミニウム合金脱脂板Iを得た。これとは別に、アルミニウム合金5182板材を、日本ペイント社製「サーフクリーナー322N8」の2%希釈液を用いて脱脂し(65℃×3秒間処理)、乾燥させ、アルミニウム合金脱脂板IIを得た。別に、アルミニウム合金5182板材を、日本ペイント社製「サーフクリーナーST160」を用いて脱脂し(80℃×10秒間処理)、アルミニウム合金脱脂板IIIを得た。

【0038】表1に示す脱脂板I、II及びIIIに、得られた金属表面処理剤を、リバースロールコーターを用いて片面当たり乾燥前のウェット重量で10g/m²となるように塗布し、コンペアー式オーブンをを用いて素材温度80℃にて乾燥させ、表面処理板を得た。乾燥後の皮膜重量(mg/m²)は、アクリル樹脂及び熱硬化型架橋剤の固形分重量を有機成分として、また、ジルコニウム化合物中のジルコニウムの重量をZrとして、それぞれ表1に示した。

【0039】(塗料塗装材の作成) 得られた表面処理板に、日本ペイント社製水性エポキシ系クリアー塗料「キャンライナー100」(不揮発分28%)を、リバースロールコーターを用いて、片面当たりウェット重量にて25g/m²となるように塗布し、コンペアー式オーブンをを用いて素材温度260℃にて乾燥させ、塗料塗装材を得た。

【0040】(評価方法) 下記評価を行い、結果を表1に示した。

1. 金属表面処理剤の安定性

上記により調製した金属表面処理剤を40℃で30日間保管し、処理液の外観を目視で評価した。表1において、白濁、沈降、凝集物の有無等の異常の無い、良好な外観が得られたものを「○」で表し、異常があったものはその状態を表記した。

2. 皮膜外観

上記により得た表面処理板の表面を目視で評価した。表1において、はじき、へこみ、わき、ブツ等の異常の無い、良好な外観が得られたものを「○」で表し、異常があったものはその状態を表記した。

3. 塗膜外観

得られた塗料塗装材を未処理塗膜として、及び、上記塗料塗装材を125℃の蒸気中に30分間置いた後のものをレトルト後塗膜として、それぞれ塗膜外観を目視評価した。表1において、スポット白化を生じないものを「○」で表し、スポット白化を生じたものを「スポット白化」と表した。

【0041】4. 密着性

2枚の同一の塗料塗装材の塗装面同士を、ダイセル化学工業社製熱溶融ポリアミドフィルム「ダイアミドフィルム#7000」を用い、ホットプレス試験器により200℃、7kg/cm²で1分間圧着して貼り合わせた。得られた貼合板を、5mmの幅に切り出し、テンシロン引っ張り試験器を用いて200mm/分の速度で引き剥がし、その際にかかる力を測定した(単位: kgf/5mm)。

【0042】5. 防食性

塗装面が凸となるようにして図1に示す形状を呈するようにカップ加工を行った塗料塗装材を、50℃に保持した2%クエン酸及び2%食塩の混合水溶液に72時間浸漬し、取り出した後、側面部3、エッジ部2及び平面部1の各部位の腐食状態を下記基準に従って5点満点にて評価し、その平均点を算出した。

- 5点: 腐食がなかった。
- 4点: 腐食が殆どなかった(側面部: 直径0.5mm未満の腐食箇所が10個以下、エッジ部: 直径0.5mm未満の腐食箇所が5個以下、平面部: 直径0.5mm未満の腐食箇所が5個以下。但し、5点の場合を除く。)
- 3点: 腐食がややあった(側面部: 直径0.5mm以上1mm未満の腐食箇所が20個以下、エッジ部: 直径0.5mm以上1mm未満の腐食箇所が10個以下、平面部: 直径0.5mm以上1mm未満の腐食箇所が5個以下。)
- 2点: 腐食が広範囲にあった(側面部: 直径1mm以上3mm未満の腐食箇所が20個以下、エッジ部: 直径1mm以上3mm未満の腐食箇所が10個以下、平面部: 直径1mm以上3mm未満の腐食箇所が10個以下。)
- 1点: 全面腐食(側面部、エッジ部及び平面部の各面積の半分以上が腐食。但し、2~5点の場合を除く。)

【0043】6. フェザリング性

図2のように50mm×50mmの塗料塗装材のうち、塗装面の裏側(非塗装面)22にNTカッターでV字切り込み21をb-c-bのように入れ、このV字切り込み21の裾を塗料塗装材の端から5mmの所までa-bのように金切狭で切断した。次いで、図3のようにV字切り込み部の裾とその両端部とを逆方向に、テンシロン引っ張り試験器にて50mm/分の速度で引っ張り、切断面の塗膜残存状態を図4に示す目視5段階評価基準に従って5点満点にて評価した。

7. 硬度

得られた塗料塗装材の塗膜について、JIS K 5400.8.4.2.に準拠して鉛筆硬度を調べた。

【0044】比較例11

アクリル樹脂の代わりにポリアクリル酸(樹脂固形分酸価780mg KOH/g、水酸基価0、日本純薬社製

「ジュリマーAC-10H」)を用い、熱硬化型架橋剤を用いないことのほかは、実施例1と同様にして金属表面処理剤を調製し、塗料塗装板の作成、評価を行った。

【0045】比較例12

ノンクロム金属表面処理剤に代わって日本ペイント社製アルサーフ401/45を用いて乾燥皮膜重量中のCr

が20mg/m²となるようにリン酸クロメート処理を施して表面処理板を作成することのほかは、実施例1と同様にして塗料塗装板の作成、評価を行った。

【0046】

【表1】

| アルミニウム 処理板 | 下地処理剤組成 | | | | 各種成分 | | 乾燥皮膜重量 | | 塗料組成 | | | | | | |
|---------------|---------|---------|------|-----|-----------|-------------------------------|--------|------|------|------|------|-------------------------|-----|---------|----|
| | 種類 | 濃度 | 水酸基価 | 配合量 | 種類 | 配合量 | 反応外観 | 本組成分 | Cr | 塗料外観 | 塗料処理 | 耐食性 (% Δ 5mm) | 耐食性 | フェデリング性 | 硬度 |
| 1 | I | A | 467 | 129 | 500 | H ₂ O ₂ | ○ | 2 | 10 | ○ | ○ | 1.9 | 3.7 | 4 | 4H |
| 2 | I | " | " | " | 500 | " | ○ | 11 | " | ○ | ○ | 2.2 | 4.3 | 4 | 4H |
| 3 | II | " | " | " | " | " | ○ | 11 | " | ○ | ○ | 1.3 | 3.7 | 3 | 4H |
| 4 | III | " | " | " | " | " | ○ | 11 | " | ○ | ○ | 2.4 | 4.7 | 4 | 4H |
| 5 | I | " | " | " | 10000 | " | ○ | 21 | " | ○ | ○ | 1.9 | 4.7 | 4 | 4H |
| 6 | I | " | " | " | 30000 | " | ○ | 61 | " | ○ | ○ | 1.8 | 4.7 | 4 | 4H |
| 7 | I | B | 623 | 43 | 500 | " | ○ | 2 | " | ○ | ○ | 1.7 | 4.0 | 4 | 4H |
| 8 | I | " | " | " | 5000 | " | ○ | 11 | " | ○ | ○ | 2.1 | 4.3 | 4 | 4H |
| 9 | II | " | " | " | " | " | ○ | 11 | " | ○ | ○ | 1.5 | 3.7 | 3 | 4H |
| 10 | III | " | " | " | " | " | ○ | 11 | " | ○ | ○ | 2.0 | 4.3 | 4 | 4H |
| 11 | I | " | " | " | 30000 | " | ○ | 81 | " | ○ | ○ | 1.7 | 4.0 | 4 | 4H |
| 12 | I | A | 467 | 129 | 5000 | " | ○ | 13 | " | ○ | ○ | 1.7 | 3.7 | 4 | 4H |
| 13 | I | " | " | " | " | " | ○ | 14 | " | ○ | ○ | 2.2 | 4.7 | 5 | 4H |
| 14 | I | " | " | " | " | " | ○ | 26 | " | ○ | ○ | 2.4 | 4.7 | 5 | 4H |
| 15 | I | " | " | " | 135 | メタジ | ○ | 10 | " | ○ | ○ | 2.1 | 3.7 | 4 | 4H |
| 16 | I | " | " | " | 2000 | " | ○ | 14 | " | ○ | ○ | 2.1 | 4.3 | 4 | 4H |
| 17 | I | " | " | " | 7500 | " | ○ | 25 | " | ○ | ○ | 2.1 | 4.3 | 4 | 4H |
| 18 | I | " | " | " | 80/80 | アクリル/アクリル | ○ | 10 | " | ○ | ○ | 2.0 | 3.7 | 4 | 4H |
| 19 | I | " | " | " | 1000/1000 | " | ○ | 14 | " | ○ | ○ | 2.4 | 4.7 | 4 | 4H |
| 20 | I | " | " | " | 500 | フェノール | ○ | 11 | 1 | ○ | ○ | 1.3 | 3.7 | 4 | 4H |
| 21 | I | " | " | " | " | " | ○ | 11 | 5 | ○ | ○ | 1.8 | 4.0 | 4 | 4H |
| 22 | I | " | " | " | " | " | ○ | 11 | 20 | ○ | ○ | 1.9 | 4.3 | 4 | 4H |
| 23 | II | " | " | " | " | " | ○ | 11 | " | ○ | ○ | 1.2 | 3.7 | 3 | 4H |
| 24 | III | " | " | " | " | " | ○ | 11 | " | ○ | ○ | 1.5 | 4.3 | 3 | 4H |
| 25 | I | " | " | " | " | " | ○ | 11 | 20 | ○ | ○ | 1.3 | 4.3 | 3 | 4H |
| 26 | I | " | " | " | " | " | ○ | 11 | 10 | ○ | ○ | 1.8 | 4.3 | 3 | 4H |
| 1 | I | なし | - | 0 | 0 | 無し | ○ | 2 | 10 | ○ | ○ | 0.8 | 1.0 | 2 | 2H |
| 2 | I | A | 467 | 129 | 250 | フェノール | ○ | 2.5 | " | ○ | ○ | 1.0 | 3.0 | 2 | 4H |
| 3 | I | B | 623 | 43 | 250 | " | ○ | 2.5 | " | ○ | ○ | 0.8 | 3.0 | 2 | 4H |
| 4 | I | C | 584 | 22 | 5000 | " | ○ | 12 | " | ○ | ○ | 1.8 | 3.3 | 3 | 4H |
| 5 | I | D | 117 | 216 | " | " | ○ | 12 | " | ○ | ○ | 1.6 | 2.3 | 3 | 3H |
| 6 | I | A | 467 | 129 | " | 無し | ○ | 10 | " | ○ | ○ | 1.5 | 3.3 | 3 | 4H |
| 7 | I | " | " | " | 75 | フェノール | ○ | 10.2 | " | ○ | ○ | 1.5 | 3.3 | 3 | 4H |
| 8 | I | " | " | " | 76 | メタジ | ○ | 10.2 | " | ○ | ○ | 1.4 | 3.3 | 3 | 4H |
| 9 | I | " | " | " | 1000 | 無し | ○ | 12 | 0 | ○ | ○ | 0.2 | 1.0 | 1 | 3H |
| 10 | I | " | " | " | 1000 | H ₂ O ₂ | ○ | 12 | 0.5 | ○ | ○ | 0.5 | 1.7 | 2 | 4H |
| 11 | I | 本17例と同様 | 760 | 0 | " | 無し | ○ | 10 | 10 | ○ | ○ | 1.7 | 3.3 | 3 | 4H |
| 12 | I | " | " | " | 0 | " | ○ | 10 | 0-20 | ○ | ○ | 1.1 | 3.7 | 3 | 4H |

リン酸クロメート
配合量単位:ppm

【0047】表1から、アクリル樹脂、熱硬化型架橋剤

又はジルコニウム化合物を本発明の範囲内にない配合量

で用いた比較例1～3、6～10、酸価又は水酸基価が本発明の範囲内でないアクリル樹脂を用いた比較例4及び5、アクリル樹脂の代わりにポリアクリル酸を用いた比較例11は、リン酸クロメート処理をした比較例12と比較して、少なくとも何れかの評価項目において劣っていた。一方、酸価及び水酸基価が本発明の範囲内であるアクリル樹脂、熱硬化型架橋剤及びジルコニウム化合物をそれぞれ本発明の範囲内の配合量で用いた実施例は、何れの評価項目においてもリン酸クロメートと同等以上であることがわかった。

【0048】表1からは、また、実施例2～4、実施例8～10及び実施例22～24をそれぞれ比較することにより、脱脂処理としてアルカリ洗浄のみを行った実施例3、9及び23では、密着性、防食性及び／又はフェザリング性にやや劣る場合があるのに対し、脱脂処理としてアルカリ洗浄の後に酸洗浄を行った実施例2、8及び22、並びに、脱脂処理として酸洗浄のみを行った実施例4、10及び24は何れの評価項目においても優れていることがわかった。

【0049】

【発明の効果】本発明の金属表面処理剤は、上述の構成よりなるので、得られる皮膜に防食性及び上塗り塗料との十分な密着性を付与するとともに、塗装作業性、安定性に優れたノンクロム系金属表面処理剤である。

【図面の簡単な説明】

【図1】防食性評価のための被験物の形状の模式図を表す。

【図2】フェザリング性評価のための切り込みを入れた塗料塗装材の非塗装面の概略図を表す。

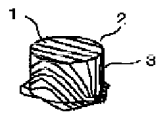
【図3】テンシロン引っ張り試験器による引っ張りの方向の模式図を表す。

【図4】フェザリング性評価における目視5段階評価基準を示す切り込み部の拡大図を表す。

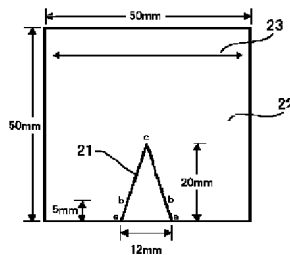
【符号の説明】

- 1 平面部
- 2 エッジ部
- 3 側面部
- 21 切り込み
- 22、31 非塗装面
- 23 圧延目

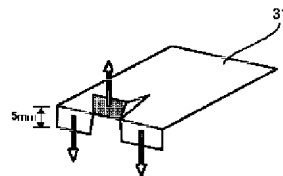
【図1】



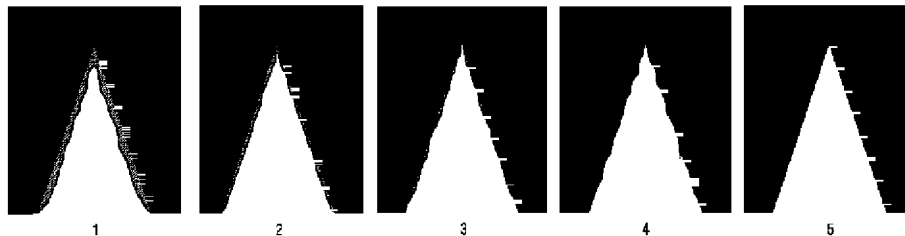
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
C 23 C 22/56
22/78

識別記号

F I
C 23 C 22/56
22/78

(参考)

Fターム(参考) 3E084 CC02 DC02 EC02
4J038 CG141 DA062 DA162 GA03
GA06 HA126 HA306 KA03
MA09 MA10 NA03 NA12 PA08
PB04 PC02
4K026 AA09 AA22 BA01 BB06 BB08
BB10 CA16 CA18 CA28 CA39
DA15 DA16 EA07 EA08 EA12

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2002-275648**

(43)Date of publication of application : **25.09.2002**

(51)Int.Cl. **C23C 22/34**
B65D 39/02
C09D133/00
C09D161/10
C09D161/28
C23C 22/56
C23C 22/78

(21)Application number : **2001-074569**

(71)Applicant : **NIPPON PAINT CO LTD**

(22)Date of filing : **15.03.2001**

(72)Inventor : **NISHIMURA TOMOSHI**

(54) METAL SURFACE TREATING AGENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a non-chromium-base metal surface treating agent having an excellent adhesion property to coating materials and corrosion resistance and excellent coating workability and stability.

SOLUTION: This metal surface treating agent contains a water-soluble zirconium component, a water-soluble or water-dispersible acrylic resin and a water-soluble or water-dispersible thermosetting type crosslinking agent. The content of the water-soluble zirconium component is 500 to 15,000 ppm on the basis of mass as zirconium and that of the acrylic resin is 150 to 740 mgKOH/g in solid content acid value and 24 to 240 in solid content hydroxyl value and is 500 to 30,000 ppm on the basis of mass as the solid content. The content of thermosetting type crosslinking agent is 125 to 7,500 ppm on the basis of mass as the solid content.